Ueber

einige aromatische Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Rudolph Fittig,**
o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Adolph Woelz
aus Stuttgart.

Tübingen, 1872.
Druck von Heinrich Laupp.

Die vorliegenden Arbeiten sind auf Veranlassung und mit Unterstützung des Herrn Professor Fittig ausgeführt worden. Ich benütze die Gelegenheit, diesem meinem hochverehrten Lehrer, für diese Unterstützung, wie überhaupt die vielfache, mir während meines Aufenthalts in Tübingen durch ihn gewordene, wissenschaftliche Anregung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Das Studium der Isomerieverhältnisse auf dem Gebiete der sogenannten organischen Verbindungen kann wohl mit Recht als eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie unserer Tage bezeichnet werden. Durch Beibringen experimenteller Thatsachen einerseits, durch die Ordnung und Zusammenstellung derselben andererseits möglichstes Verständniss dieser zum Theil so sehr complicirten Verhältnisse zu gewinnen, ist der Zweck eines grossen Theils der auf dem Gebiet unserer Wissenschaft heutzutage unternommenen Arbeiten.

Eine ganz besondere Ausdehnung hat in den letzten Jahren das Studium der einschlägigen Verhältnisse bei den Verbindungen, die man unter dem Ausdruck der »aromatischen« zusammenfasst, erfahren auf Grundlage der so fruchtbringenden Hypothese von A. Kékulé über die Constitution der aromatischen Körper. Hand in Hand mit den experimentellen Erfolgen gehen hier die Versuche der Schematisirung derselben und wenn auch die bisherigen Zusammenstellungen noch vielfache Mängel erkennen lassen, so scheint mir doch Aussicht geboten, auf dem betretenen Wege schliesslich zu einem befriedigenden Resultat gelangen zu können.

In bescheidener Weise zur Lösung einiger in Frage stehender Punkte auf diesem Gebiete beizutragen, war

der Zweck der folgenden Arbeiten. Wenn mir diess auf dem eingeschlagenen Wege nur mehr oder weniger genügend gelungen ist, so glaube ich doch die Resultate meiner Untersuchungen vollständig anführen zu sollen.

Ueber Dibrombenzolsulfosäure.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung eines dreiatomigen Phenols und einer der Tricarbonsäuren des Benzols wurde diese Säure dargestellt und eingehender untersucht. Schmitt*) hat schon vor Jahren eine solche Säure durch Zersetzung der Dibromdiazobenzolsulfosäure mit kochendem Alkohol erhalten, dieselbe ist jedoch offenbar mit der aus Dibrombenzol direkt dargestellten Säure nur isomer und nicht identisch.

Gut krystallisirtes Dibrombenzol löst sich langsam in der Kälte, leicht beim Erwärmen auf ca. 80—90° in mässig rauchender Schwefelsäure. Beim Erkalten gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der sich leicht in Wasser auflöst. Zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure wurde diese Lösung zunächst mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, vom gefällten schwefelsauren Baryum abfiltrirt und die Lösung des Baryumsalzes genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte nach dem Eindampfen die Säure in sehr gut ausgebildeten, kompakten, tafeligen Krystallen. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether; sie ist

*) Annalen d. Ch. u. Ph. CXX. 158.

nicht hygroskopisch, die Krystalle verwittern vielmehr langsam an der Luft. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure liegt bei 97—98°. Beim Erhitzen auf 100° gibt die Säure 2 Moleküle Wasser ab. Ueber 100° geht noch weiteres Wasser weg, die letzten Reste desselben lassen sich jedoch ohne Zersetzung der Säure nicht entfernen. Der Schmelzpunkt der auf 100° erhitzten Säure ist ihrer leichten Zersetzbarkeit halber schwierig zu bestimmen. Er scheint um 132° zu liegen. Um den Wassergehalt der Verbindung genau zu bestimmen wurde eine Brombestimmung der lufttrockenen Säure vorgenommen. Dieselbe ergab Zahlen, nach denen der Säure die Formel $C^6H^3Br^2SO^3H + 3.H^2O$ zukommt.

0,2077 Grm. lufttrockene Säure gaben 0,210 Grm. Ag Br = 0,0893 Grm. Br = 42,9 %.

Berechnet für eine Säure mit 3 Molekülen H^2O.	Gefunden.
Br. = 43,2 %.	42,9 %.

Von den Salzen der Säure wurden folgende dargestellt und untersucht.

Dibrombenzolsulfosaures Baryum.

Das Salz wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum rein erhalten. Es krystallisirt in prachtvollen, zarten, perlmutterglänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° gibt das lufttrockene Salz kein Wasser ab, es ist wasserfrei.

Eine Baryumbestimmung ergab folgende Zahlen.

0,2602 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0781 Grm. SO^4Ba = 0,0459 Grm. Ba = 17,6 %.

Berechnet für die Formel $(C^6H^3Br^2SO^2O)^2Ba$.	Gefunden.
Ba — 17,8 %.	17,6 %.

Dibrombenzolsulfosaures Calcium.

Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten, bildet dieses Salz seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich, löslich sind und an der Luft schnell verwittern.

Das Salz enthält lufttrocken 9 Moleküle Krystallwasser.

0,4166 Grm. trockenes Salz gaben auf 140° erhitzt 0,0815 Grm. Wasser ab = 19,5 %.

Berechnet für 9 Moleküle H^2O.	Gefunden.
H^2O — 19,4 %.	19,5 %.

Calciumbestimmung: 0,3351 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,068 Grm. SO^4Ca = 0,020 Grm. Ca = 5,96 %.

Berechnet für die Formel $(C^6H^3Br^2SO^2O)^2Ca$.	Gefunden.
Ca — 5,95 %.	5,96 %.

Dibrombenzolsulfosaures Kalium.

Das Salz wurde aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, büschelig zusammengeordneten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Beim Erhitzen auf 140° verliert das lufttrockene Salz 1 Molekül Krystallwasser.

0,2663 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 140° 0,0133 Grm. Wasser ab = 4,9 %.

Berechnet für 1 Molekül H^2O.	Gefunden.
H^2O — 4,83 %.	4,9 %.

Kaliumbestimmung: 0,2515 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0605 Grm. SO^4K^2 = 0,0272 Grm. K = 10,81 %.

Berechnet für die Formel ($C^6H^3Br^2SO^2OK$)	Gefunden.
K = 11,04 %.	10,81 %.

Dibrombenzolsulfosaures Ammonium.

Das Ammoniumsalz der Säure durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Ammonium erhalten, krystallisirt aus concentrirter Lösung in zarten, glänzenden Nadeln, langsam krystallisirt bildet es sehr schön ausgebildete, derbe, tafelförmige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Ueber Schwefelsäure gibt das lufttrockene Salz kein Wasser ab, auch beim Erhitzen auf ca. 80° zeigte sich keine Gewichtsabnahme. Eine Brombestimmung, die weiter mit dem lufttrockenen Salz vorgenommen wurde, zeigte, dass dasselbe wasserfrei ist.

Brombestimmung: 0,3297 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3703 Grm. AgBr = 0,1576 Grm. Br = 47,80 %.

Berechnet für die Formel $C^6H^3Br^2SO^2ONH^4$.	Gefunden.
Br = 48,04 %.	47,80 %.

Dibrombenzolsulfosaures Kupfer.

Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten bildet diese Verbindung in Wasser leicht lösliche, langgezogene, blättrige Krystalle von der Farbe der Kupfersalze. Die Krystalle verwittern an der Luft ausserordentlich rasch, so dass eine genaue Wasserbestimmung des Salzes schwierig ist. Es wurden folgende Zahlen erhalten.

0,4142 Grm. des Salzes gaben bei 140° — 0,1136 Grm. Wasser ab = 27,4 %.

Berechnet für ein Salz mit 14 Molekülen H^2O.	Gefunden.
H^2O — 27,5 %.	27,4 %.

Kupferbestimmung: 0,2263 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0238 Grm. CuO = 0,019 Grm. Cu = 8,4 %.

Berechnet für die Formel $(C^6H^3Br^2SO^2O)_2$ Cu.	Gefunden.
Cu — 9,14 %.	8,4 %.

Es scheint, dass dieses Salz unter verschiedenen Umständen mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren im Stande ist.

Dibrombenzolsulfosaures Blei.

Das Salz wurde durch Sättigen der freien Säure mit basisch kohlensaurem Blei erhalten und krystallisirt in glänzenden, rhombischen Blättchen; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigte sich bei der Analyse nach der Formel $(C^6H^3Br^2SO^2O)_2$ Pb + 3 H^2O zusammengesetzt.

0,5016 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 150° 0,0304 Grm. Wasser ab = 6,06 %.

Berechnet für 3 Moleküle H^2O.	Gefunden.
H^2O = 6,06 %.	6,06 %.

Bleibestimmung: 0,4712 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1688 Grm. SO^4Pb = 0,1152 Grm. Pb = 24,4 %.

Berechnet für die Formel $(C^6H^3Br^2SO^2O)_2Pb$.	Gefunden.
Pb — 24,7 %.	24,4 %.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Dibrombenzolsulfosäure.

Zur Darstellung eines 3-atomigen Phenols wurde zunächst eine grössere Quantität des Kaliumsalzes der Dibrombenzolsulfosäure dargestellt und versucht von demselben aus nach der von Kékulé, Wurtz und Dusart, Oppenheim u. A. angegebenen und benützten Methode durch Schmelzen mit Kalihydrat zu einem Trioxybenzol zu gelangen.

Das Salz wurde in verschiedenen Portionen in schmelzendes Kalihydrat eingetragen, wobei bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Temperaturen eingehalten wurden, ohne dass dies jedoch am schliesslichen Resultat etwas wesentliches geändert hätte. Nach dem Lösen der Schmelze und Uebersättigen mit Säure, wobei sich mässig schweflige Säure entwickelte, wurde mit Aether ausgeschüttelt, und so nach dem Abdestilliren des Aethers eine sehr geringe Quantität eines zähen braunen Produkts erhalten, das mit Eisenchlorid schmu-

tzig violette Reaktion gab. Der Sublimation im Kohlensäurestrom unterworfen, zersetzte sich der grössere Theil dieses braunen Produkts, ein anderer sublimirte und setzte sich in Tropfen im kälteren Theil der Röhre ab, die beim Erkalten erstarrten. Da auch das so erhaltene Phenol noch keineswegs rein erschien und die erhaltene Ausbeute in gar keinem Verhältniss zu dem angewandten Material stand, so wurden die Versuche aufgegeben. So wünschenswerth die Synthese eines 3-atomigen Phenols auf einem Wege wäre, der zugleich Anhaltspunkte über die Stellungsverhältnisse der 3 substituirenden Hydroxylgruppen gäbe, so muss doch, wenigstens die eingeschlagene Methode, als eine mindestens sehr unvortheilhafte bezeichnet werden.

Versuche znr Darstellung eines Benzoltricyanids und der zugehörigen Benzoltricarbonsäure.

Zur Darstellung eines Tricyanbenzols und der zugehörigen Tricarbonsäure wurde nach der von Merz und Mühlhäuser*) erstmals angegebenen und später auch von Irelan**) befolgten Methode verfahren. Scharf getrocknetes Kaliumsalz der Sulfosäure wurde, mit Cyankalium innig gemengt, der Sublimation im Kohlensäurestrom in einer Glasröhre mit grossem Durchmesser unterworfen. Bei ziemlich hoher Temperatur erst begannen dicke weisse Dämpfe zu entweichen, die

*) Zeitschrift f. Ch. N. F. Bd. V. 70.
**) Zeitschrift f. Ch. N. F. Bd. V. 164. 612.

sich in der Vorlage theils zu öligen Tropfen, theils farblosen Krystallen condensirten. Die Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als schwefel- und schwefligsaures Ammoniak, die Oeltropfen dagegen entwickelten mit alkoholischem Kali Ammoniak, waren also das Cyanid oder enthielten dasselbe wenigstens. Die Ausbeute an diesem Oel muss als eine ausserordentlich geringe bezeichnet werden und auch das gesammelte Produkt einer ganzen Anzahl von Versuchen, bei welchen theilweise, aber mit noch ungünstigerem Erfolg das Gemenge in eiserner Retorte erhitzt wurde, stand der Quantität nach in gar keinem Verhältniss zu der Menge des verwandten Kaliumsalzes.

Aus dem öligen Produkt wurde zunächst versucht, die Cyanverbindung in Krystallen zu erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelang es auch, einige wenige reine, nadelförmige Krystalle zu erhalten. Dieselben waren in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen lösten sie sich mit Leichtigkeit auf. Ihr Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 112°. Zur Analyse reichte die rein erhaltene Quantität lange nicht aus, ich kann darum nur die Vermuthung aussprechen, in diesen nadelförmigen Krystallen das Tricyanid unter Händen gehabt zu haben.

Sofort wurden nun die gesammelten öligen Produkte der Digestion mit alkoholischem Kali am aufwärts gerichteten Kühler unterworfen. Die Zersetzung gieng unter deutlicher und stetiger Ammoniakentwicklung langsam vor sich. Nachdem dieselbe aufgehört hatte, wurde zunächst der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Säure neutralisirt

und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde so eine unbedeutende Menge kleiner nadliger Krystalle von entschieden saurem Charakter erhalten, denen noch etwas braune, harzige, Substanz anhaftete. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, besser noch durch ihre Eigenschaft auch aus verdünnter Lösung des Ammoniumsalzes durch Salzsäure gefällt zu werden, lässt sich die Säure rein erhalten. Sie bildet so kleine Nadeln, die in heissem Wasser unschwer löslich sind und sich beim Erkalten beinahe quantitativ wieder abscheiden. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 149—150°; da sich jedoch die Verbindung bei dieser Temperatur schon etwas zersetzt, so ist diese Angabe ohne Bedeutung. Die erhaltene Quantität der Säure reichte zu einer Elementaranalyse kaum aus, zumal noch einige Salze derselben darzustellen waren. Calcium- und Baryumsalz wurden durch Sättigen der freien Säure mit den betreffenden Carbonaten in nicht ganz reinem Zustand erhalten und zeigten so wenig Krystallisationsfähigkeit, in heissem Wasser waren beide löslich. Eine Analyse des Baryumsalzes ergab Zahlen, die nur für eine Formel $C^6H^3(COO)_3HBa + 4H^2O$ stimmen.

0,2328 Grm. lufttrockenes Baryumsalz gaben bei 140° 0,0187 Grm. Wasser ab = 8,03 %.

Berechnet für 4 Moleküle H^2O.	Gefunden.
H^2O — 8,05 %.	8,03 %.

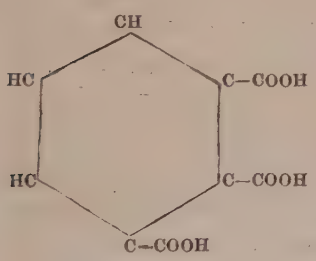
Baryumbestimmung: 0,2141 Grm. wasserfreies Baryumsalz gaben 0,1466 Grm. SO^4Ba = 0,0862 Grm. Ba = 40,26 %.

Berechnet für die Formel. $C^6H^3(COO)_3HBa$.	Gefunden.
Ba — 39,7 %.	40,26 %.

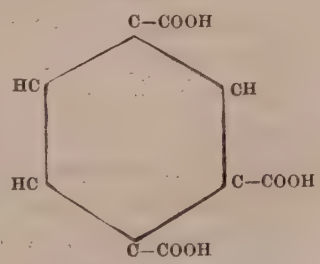
Solche Resultate scheinen mir keine Berechtigung zu theoretischen Schlüssen zu geben, wie das ein besserer Erfolg der Arbeit gestattet hätte. Der ganze Zweck derselben war nämlich der über die Stellungsverhältnisse, namentlich der Tricarbonsäuren des Benzols ins Klare zu kommen.

Bei Zugrundlegung der Kékulé'schen Ringformel für das Benzol gibt uns die Theorie für isomere dreibasische Säuren, die sich durch Vertretung dreier Wasserstoffatome durch 3 Carboxylgruppen vom Benzol ableiten, 3 Möglichkeiten an die Hand die durch die folgenden 3 Formeln ausgedrückt werden können.

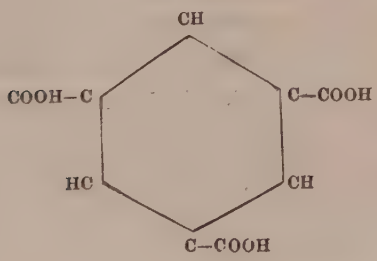
Nro. 1.



Nro. 2.



Nro. 3.



Nach der üblichen Bezeichnungsweise, nach der der Uebersichtlichkeit halber die einzelnen Kohlenstoffatome im Benzol mit den Zahlen 1—6 belegt werden, wären demnach die Stellungen der Carboxylgruppen in den 3 isomeren Säuren = 1.2.3. 1.2.4. und 1.3.5.

Die 3 der Theorie nach möglichen Benzoltricarbonsäuren sind dargestellt. Nachdem Fittig *) vor einigen Jahren die Trimesinsäure durch Oxydation des Mesitylens dargestellt hatte, hat neuerdings Baeyer **) bei seiner grossen Arbeit über die Mellithsäure und deren Derivate 2 weitere von der Trimesinsäure verschiedene Benzoltricarbonsäuren erhalten und untersucht und ihnen die Namen Hemimellithsäure und Trimellithsäure gegeben.

Nach der von Baeyer erstmals aufgestellten Ansicht kommt den Methylgruppen im Mesitylen die Stellung 1.3.5 zu, demnach der durch Ueberführung der Methylgruppen in die Carboxylgruppen erhaltenen Trimesinsäure die gleiche Stellung, wie sie in Nro. 3 der obigen Formeln verdeutlicht ist. Für die beiden Baeyerschen Säuren bleiben die beiden andern Formeln übrig. Nimmt man nun mit V. Meyer ***) im krystallisirten Dibrombenzol für die beiden Bromatome die Stellung 1.4 an (was freilich von V. Richter †) neuerdings bestritten wird), so kommt dem daraus erhaltenen Sulfoderivat die Formel 1.2.4 und damit dem daraus erhaltenen Tricyanid, sowie der Säure dieselbe Formel

*) Zeitschrift f. Ch. N. F. Bd. II. 520.
**) Annalen f. Ch. u. Ph. VII. Suppl.-Bd. 1.
***) Annalen f. Ch. u. Ph. CLVI. 265.
†) Berichte der d. ch. Ges. 1871. 459.

(Nro. 2 der oben angeführten) zu, immer abgesehen von der Möglichkeit molekularer Umlagerung. Diese Säure müsste aber mit einer der beiden Baeyer'schen Säuren identisch sein und damit wäre die Constitution derselben entschieden. Soweit die kümmerlichen Resultate meiner Arbeit eine Vergleichung der aus der Dibrombenzolsulfosäure erhaltenen Säure mit den von Baeyer erhaltenen gestatten — das wäre schliesslich noch anzuführen — stimmen die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure in keiner Weise mit denen der Trimellithsäure, wohl aber in verschiedenen Punkten mit denen der Hemimellithsäure überein.

Ueber eine Monobrombenzolsulfosäure.

A. Ross Garrick*) hat vor 2 Jahren, einerseits durch Einführung von Brom in die Benzolsulfosäure, andererseits durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms im Monobrombenzol durch die Sulfogruppe 2 Sulfosäuren erhalten, die merkwürdigerweise von einander verschieden sind. Der verschiedene Wassergehalt und die verschiedene Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze berechtigten zu dem Schluss, dass man es mit isomeren Verbindungen zu thun hätte. Die eine dieser Säuren gehört, wie Garrick gezeigt hat, der Parareihe an, die 2 substituirenden Gruppen haben die Stellung 1.4. Die andere und zwar die durch Einführung von Brom in Benzolsulfosäure erhaltene, hat Garrick durch Schmelzen mit Kalihydrat in ein 2-atomiges Phenol überzuführen

*) Zeitschrift f. Ch. N. F. Bd. IV. 549.

versucht, ohne dabei ein genügendes Resultat zu erhalten, sei es, weil er zu stark erhitzte, sei es, weil er über eine zu geringe Menge von Substanz zu verfügen hatte. Er hat zwar die Abwesenheit von Brenzcatechin im entstandenen Produkte constatirt, und glaubte darum und des prickelnden Geruchs halber, der bei der Reaktion auftrat, die Bildung von Hydrochinon annehmen zu dürfen.

Da Garrick den weiteren Versuch der Ueberführung seiner Säure in eine der Dicarbonsäuren des Benzols nicht gemacht hat, und an seine Annahme der Entstehung von Hydrochinon Schlüsse auf die Constitution *) der Sulfosäure gemacht wurden, so erschien es berechtigt, den betreffenden Theil der Arbeit von Garrick einer Ueberarbeitung zu unterwerfen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine grössere Quantität des Kaliumsalzes der betreffenden Säure dargestellt und dabei genau nach den Angaben von Garrick verfahren. Benzol wurde in mässig rauchender Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Blei neutralisirt, vom ausgefällten Bleisulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat das Bleisalz der Benzolsulfosäure abgeschieden. Durch Ausfällen des Bleis mit Schwefelsäure und Einengen ihrer wässrigen Lösung wurde die freie Säure als eine ausserordentlich hygroskopische, kaum zur Trockene zu bringende Masse erhalten. Diese wurde nun, etwa zu gleichen Gewichtstheilen, mit Brom unter Zusatz von etwas Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und diese zum Theil der Temperatur des sie-

*) Annalen d. Ch. u. Ph. CLIX. 23.

denden Wassers, zum Theil im Luftbade einer Temperatur bis zu 140—150° ausgesetzt. Trotzdem dass dies durch eine Reihe von Tagen geschah, war Zersetzung doch nur zum geringeren Theil eingetreten und zwar in den im Wasserbad erhitzten Röhren ganz gleich, wie in den auf höhere Temperatur gebrachten. Ausser unveränderter Benzolsulfosäure fanden sich beim Oeffnen der Röhren und Lösen des Inhalts in Wasser freie Schwefelsäure und eine merkliche Quantität gebromten Benzols vor. Um das überschüssige Brom, sowie die gebildete Bromwasserstoffsäure zu verjagen, wurde die Lösung bis beinahe zur Trockene eingedampft, hierauf von neuem wieder mit Wasser aufgenommen, von dem ausgeschiedenen gebromten Benzol abfiltrirt, und mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Die in den Röhren regenerirte Schwefelsäure wurde dadurch abgeschieden; die Lösung der Bleisalze wurde zur Krystallisation gebracht. Dabei schied sich zunächst ein schwer lösliches Salz in weissen, warzenförmigen Gebilden aus, das äusserlich durchaus identisch war mit dem in der hiesigen Sammlung befindlichen, mir von Herrn Professor Fittig gütigst zur Vergleichung überlassenen, von Garrick selbst dargestellten Salz. Eine später vorgenommene Wasserbestimmung ergab seine völlige Identität mit der von Garrick erhaltenen Verbindung.

In der Mutterlauge war fast nur noch das sehr leicht lösliche Bleisalz der Benzolsulfosäure in beträchtlicher Quantität vorhanden. Eine weitere Verbindung wurde auch bei mehrmaligem sorgfältigem Umkrystallisiren nicht beobachtet.

Durch genaues Ausfällen mit kohlensaurem Kalium

wurde das Bleisalz in das Kaliumsalz übergeführt, das gleichfalls alle die von Garrick an dem von ihm dargestellten Salz beschriebenen Eigenschaften zeigte. Um dieses in ein 2-atomiges Phenol überzuführen, wurde es vorsichtig, zunächst unter Zusatz von etwas Wasser mit Kalihydrat zusammen erhitzt, und während einer Viertelstunde etwa bei mässiger Temperatur erhalten. Nach Beendigung der Reaktion, die sich unter Bräunung und starkem Schäumen der Masse vollzog, wurde die Schmelze mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure übersättigt. Dabei entwichen Ströme von schwefliger Säure. Die Lösung wurde darauf mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung liess nach dem Verdunsten des Aethers einen braunen Syrup zurück, der nach mehrmaligem Auflösen mit Wasser gut ausgebildete Krystalle abschied. Diese wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden theerigen Flüssigkeit möglichst befreit, über Schwefelsäure getrocknet und der Sublimation zwischen Uhrschälchen unterworfen. Das so, anscheinend vollkommen rein erhaltene Produkt zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, es schmolz zwischen 103° und 107°. Es war in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und gab mit Eisenchlorid die schöne dunkelviolette Reaktion des Resorcin. Damit stimmte auch der, freilich nicht ganz constante, Schmelzpunkt überein. Der des Resorcin nämlich liegt bei 104° (nach V. Meyer bei 105°). Hydrochinon dessen Schmelzpunkt überdem viel höher liegt, nach Hesse bei 177,5°, war durchaus keines nachzuweisen.

Es konnte bei diesem auffallenden Resultat die Frage entstehen, ob das Hydrochinon bei der Reaktion

mit schmelzendem Kalihydrat überhaupt zu entstehen im Stande sei und das erhaltene Resorcin nur Nebenprodukt wäre, oder ob nicht unter solchen Umständen das gebildete Hydrochinon in Folge molekularer Umlagerung in Resorcin übergehen könnte. Gegen die erste dieser Annahmen spricht die von Körner *) beobachtete Bildung von Hydrochinon bei der Reaktion zwischen Kalihydrat und Orthojodphenol. Um diese Fragen zu entscheiden, wurde reines Hydrochinon aus chinasaurem Kalk dargestellt und mit demselben einige bezügliche Versuche unternommen, die weiter unten ausführlich beschrieben werden sollen. Ihr Resultat spricht gegen die beiden angeführten Annahmen.

Zur Darstellung einer Benzoldicarbonsäure aus dem Kaliumsalz der Brombenzolsulfosäure wurde wieder nach Merz und Mühlhäuser verfahren.

Eine ziemliche Quantität bei 130° getrockneten Kaliumsalzes wurde mit Cyankalium innig gemengt der Destillation in einer Glasretorte unterworfen. Erst bei ziemlich hoher Temperatur trat die Reaktion ein und es destillirten ölige Tropfen in die Vorlage, die beim Erkalten erstarrten. Die Ausbeute war eine sehr geringe. Die Cyanverbindung wurde mit Alkohol aufgenommen und der Digestion mit alkoholischem Kali am aufwärts gerichteten Kühler unterworfen. Dabei entwickelte sich deutlich Ammoniak und nach dem Abdestilliren des Alkohols nach beendeter Reaktion schied

*) Bullet. de l'acad. Belg. 1867. Instit. 1868. 59.

sich beim Uebersättigen des mit Wasser aufgenommenen Kolbeninhalts mit Säure ein flockiges Gemenge zweier Säuren ab, von denen die eine in heissem Wasser leicht löslich, die andere dagegen ganz unlöslich war. Von der löslichen Säure konnte auch noch eine geringe Menge dem Filtrat mit Aether entzogen werden. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden zunächst die Cyanverbindungen mit Wasser der Destillation unterworfen. Dabei verflüchtigte sich zunächst eine ölige Verbindung mit den Wasserdämpfen, später gieng eine ziemliche Menge fester Verbindung mit über.

Das Oel zeigte sehr auffallend den Geruch des Bittermandelöls, gab aber mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali geschüttelt, keine Verbindung, entwickelte vielmehr mit alkoholischem Kali behandelt, Ammoniak. Es entstand dabei eine Säure, die zwischen 118—120° schmolz, in heissem Wasser leicht löslich war, ein leicht lösliches Kalksalz gab, kurz alle Eigenschaften der Benzoesäure zeigte. Das Oel war also Benzonitril gewesen.

Die feste, in der Kühlröhre in Krystallen angeschossene Cyanverbindung, die zwischen 150—160° schmolz, also noch nicht ganz rein war, gab mit alkoholischem Kali etwa 12 Stunden lang digerirt, beinahe nur die oben angeführte unlösliche Säure. Dieselbe war nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aether fast absolut unlöslich, fiel aus der Lösung ihres Ammoniumsalzes auf Zusatz von Salzsäure erst flockig nieder, beim Erhitzen jedoch wurde der Niederschlag pulverig. Die Säure liess sich, ohne zu schmelzen, sublimiren, kurz war Terephtalsäure, wie diess nach der

Bildung von Resorcin bei der Reaktion mit schmelzendem Kalihydrat zu erwarten war.

Die zweite von Garrick dargestellte Brombenzolsulfosäure liefert also, wie die erste, beim Schmelzen mit Kalihydrat wesentlich Resorcin, bei der Sublimation mit Cyankalium wesentlich das Nitril der Terephtalsäure und nebenbei Benzonitril.

Es scheint demnach, dass die Verschiedenheit der beiden Säuren nicht durch Isomerieverhältnisse, durch verschiedene Stellung der substituirenden Gruppen veranlasst ist.

Da es mir leider nicht gestattet ist, die beiden Garrick'schen Säuren und ihre Salze einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, so enthalte ich mich, irgend eine Vermuthung über den Grund ihrer Verschiedenheit auszusprechen.

Ueber Hydrochinon.

Da nach den Angaben von Garrick beim Schmelzen des einen brombenzolsulfosauren Salzes mit Kalihydrat das Auftreten von Hydrochinon zu erwarten war, so wurde einer genauen Vergleichung halber reines Hydrochinon hergestellt und dasselbe einigen Versuchen unterworfen, die vielleicht einer ausführlichen Mittheilung Werth sind.

Das Hydrochinon wurde nach der Wöhler'schen Methode dargestellt. Chinasaurer Kalk wurde mit Braunstein und Schwefelsäure in den von Wöhler angegebenen Verhältnissen — die Einhaltung derselben ist

zur Erzielung eines guten Resultats nothwendig — gelinde erwärmt. Kaum hatte die Reaktion begonnen, so war auch schon die lange, vorgelegte Glasröhre und die Vorlage mit den schönen gelben Nadeln des Chinons gefüllt. Dieselben wurden in wässriger schwefliger Säure gelöst und das gebildete Hydrochinon der Lösung mit Aether entzogen. Das aus Aether krystallisirte Produkt wurde zwischen Uhrschälchen sublimirt. Bei einiger Vorsicht lässt sich das Hydrochinon fast ohne Verlust sublimiren, wie diess übrigens schon Wöhler angegeben hat, und wird so in zarten farblosen Blättern erhalten. So sublimirt und einige Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, zeigte das Hydrochinon merkwürdiger Weise noch keinen constanten Schmelzpunkt, ebensowenig wie das aus Wasser krystallisirt erhaltene. Das durch Sublimation gewonnene schmolz zwischen 169—171°, das aus Wasser krystallisirte zwischen 170 und 172°. Es ist möglich, dass ein geringer Grad von Zersetzung, der um diese Temperatur schon eintritt, das bewirkt. Hesse *) gibt in seiner Arbeit, über die Chinasäure und deren Derivate den Schmelzpunkt des Hydrochinons auf 177,5 an, was mir doch ein wenig hoch angegeben erscheint. Körner **) gibt für das Hydrochinon, das er neben Brenzcatechin beim Schmelzen von Jodphenol mit Kalihydrat erhielt, den Schmelzpunkt 165° an.

Die reducirende Einwirkung des Hydrochinons auf Eisenchlorid, die längst bekannt ist, kann als sehr scharfe Reaktion auch auf die kleinste Menge von Hy-

*) Annalen f. Ch. u. Ph. CXIV. 292.
**) Annalen f. Ch. u. Ph. CXXXVII. 217.

drochinon benützt werden. Der Versuch wird am besten in der Art angestellt, dass ein Tropfen verdünnter Hydrochinonlösung auf einem Uhrglas mit einem Tropfen Eisenchloridlösung langsam zusammengebracht wird. Ueberall an den Berührungsstellen scheiden sich die grünen metallglänzenden Nadeln des sogenannten grünen Hydrochinons (Chinhydrons) aus und bei weiterem Stehenlassen an der Luft gehen diese in die goldgelben Nadeln des Chinons über.

Um das Verhalten des Hydrochinons gegen schmelzendes Kalihydrat zu studieren, wurde dasselbe unter genauer Einhaltung der bei dem auf Seite 20 beschriebenen Versuch beobachteten Verhältnisse mit Kalihydrat erwärmt. Das Resultat dieses Versuchs war, dass die weitaus grösste Menge des Hydrochinons wieder erhalten wurde, ein kleiner Theil hatte sich unter Bildung eines braunen, theerigen Produktes zersetzt. Resorcin weder, noch Brenzcatechin waren bei dem Versuch entstanden, es hatte keine molekulare Umlagerung stattgefunden.

Daraus lässt sich wohl, wenn man von dem einzigen weiter möglichen Einwurf, dass nascirendes Hydrochinon sich gegen schmelzendes Kalihydrat anders verhalten könnte, als das zu dem obigen Versuch angewendete, absieht, mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass wenn in der betreffenden Brombenzolsulfosäure die substituirenden Gruppen eine andere, als die 1.4 Stellung einnehmen würden, beim Schmelzen ihres Alkalisalzes mit Kalihydrat Hydrochinon oder Brenzcatechin entstehen, und nachgewiesen werden können, müssten.